

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

Accession Nbr :

2002-089784 [12]

Sec. Acc. CPI :

C2002-027654

Title :

Hydroformylation of olefin for production of aldehyde, using a Sub-Group VIII metal complex catalyst with a special ligand in which two phosphorus-substituted phenyl groups are attached to a non-aromatic cyclic group

Derwent Classes :

E19

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

Inventor(s) :

AHLERS W; GOETHLICH A; HOFMANN P; PACIELLO R; ROEPER M;
TENSFELDT M

Nbr of Patents :

7

Nbr of Countries :

97

Patent Number :

WO200185739 A1 20011115 DW2002-12 C07F-009/00 Ger 65p *

AP: 2001WO-EP05407 20010511

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO
CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL
IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK
MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT
TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS
LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

DE10023471 A1 20011115 DW2002-15 C07C-045/50

AP: 2000DE-1023471 20000512

AU200158397 A 20011120 DW2002-19 C07F-009/00

FD: Based on WO200185739

AP: 2001AU-0058397 20010511

DE10101939 A1 20020718 DW2002-55 C07F-009/50

AP: 2001DE-1001939 20010117

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EP1280811 A1 20030205 DW2003-10 C07F-009/00 Ger

FD: Based on WO200185739

AP: 2001EP-0931693 20010511; 2001WO-EP05407 20010511

DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC
MK NL PT RO SE SI TR

EP1280811 B1 20041013 DW2004-67 C07F-009/00 Ger

FD: Based on WO200185739

AP: 2001EP-0931693 20010511; 2001WO-EP05407 20010511

DSR: DE

DE50104116 G 20041118 DW2004-76 C07F-009/00

FD: Based on EP1280811; Based on WO200185739

AP: 2001DE-5004116 20010511; 2001EP-0931693 20010511; 2001WO-
EP05407 20010511

Priority Details :

2001DE-1001939 20010117; 2000DE-1023471 20000512

IPC s :

C07C-045/50 C07F-009/00 C07F-009/50 B01J-031/12 B01J-031/24 C07F-
009/141 C07F-009/46 C07F-009/48 C07F-009/6574 C07F-009/66 C07F-
009/90 C07F-015/00

Abstract :

WO200185739 A

NOVELTY - Hydroformylation of olefins is carried out in presence of a catalyst comprising a Sub-Group VIII metal complex with a ligand in which two phenyl groups substituted with phosphorus-, arsenic- or antimony-containing residues are attached to a non-aromatic, 3- to 8-membered, carbo- or hetero-cyclic, divalent bridging group.

DETAILED DESCRIPTION - A method for the hydroformylation of compounds with ethylenic double bond(s) by reaction with hydrogen and carbon monoxide in presence of a hydroformylation catalyst, in which the catalyst comprises complex(es) of Sub-Group VIII metal(s) with ligand(s) of formula (I).

X = a non-aromatic, 3- to 8-membered, carbo- or hetero-cyclic divalent bridging group with 1, 2 or 3 double bonds and 1, 2, 3 or 4 substituents selected from alkyl, cycloalkyl, aryl, heteroaryl, alkoxy, acyl, carboxyl, alkoxycarbonyl, hydroxy, nitro, cyano, trifluoromethyl, oxo (or their ketals) or -NE1E2, and X may be part of a condensed ring system with 1, 2 or 3 other rings (optionally with 1, 2 or 3 substituents as above), and X itself may be bridged by -O-, -S-, -N(Ra)- or another bridging group;

E1, E2 = alkyl, cycloalkyl or aryl;

Ra = H, alkyl, cycloalkyl or aryl;

Z1, Z2 = a phosphorus-, arsenic- or antimony-containing residue.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a catalyst as above.

USE - For the hydroformylation of ethylenically unsaturated compounds, i.e.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

for the production of aldehydes from olefins.

ADVANTAGE - Enables the hydroformylation of alpha -olefins with high selectivity for the formation of alpha -aldehydes or alcohols and the hydroformylation of linear internal olefins with high regioselectivity in favor of terminal aldehydes. The catalysts used are mostly new Sub-Group VIII metal-phosphine complexes with high stability under hydroformylation conditions. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: E05-G02 E05-G08 E05-G09B E05-H E05-J E05-M E05-N E10-D01C
N02-E N02-E02 N02-F02 N05-E01 N07-D02A

Update Basic :

2002-12

Update Basic (Monthly) :

2002-02

Update Equivalents :

2002-15; 2002-19; 2002-55; 2003-10; 2004-67; 2004-76

Update Equivalents (Monthly) :

2002-03; 2002-08; 2003-02; 2004-10; 2004-11

Search statement 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 23 471 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 45/50
B 01 J 31/12

②① Aktenzeichen: 100 23 471.2
②② Anmeldetag: 12. 5. 2000
④③ Offenlegungstag: 15. 11. 2001

DE 100 23 471 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

⑦② Erfinder:
Ahlers, Wolfgang, Dr., 67549 Worms, DE; Paciello,
Rocco, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Röper,
Michael, Prof. Dr., 67157 Wachenheim, DE;
Hofmann, Peter, Prof. Dr., 69120 Heidelberg, DE;
Tensfeldt, Markus, Dr., 69120 Heidelberg, DE;
Goethlich, Alexander, 69120 Heidelberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Hydroformylierung, verbrückte Phosphine und Katalysator, umfassend einen Komplex dieser verbrückten Phosphine
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Phosphinliganden einsetzt, der zwei Triarylphosphingruppen umfasst, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylphosphingruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 5- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist.

DE 100 23 471 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Phosphinliganden einsetzt, der zwei Triarylphosphingruppen umfasst, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylphosphingruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 5- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist. Die Erfindung betrifft weiterhin neue verbrückte Phosphine dieses Typs und Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem solchen Phosphin als Liganden umfassen.

[0002] Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modifiziert sein können. Bei der Hydroformylierungsreaktion kommt es aufgrund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde. Zusätzlich kann es auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen. Aufgrund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der α -Aldehyde wird eine Optimierung der Hydroformylierungskatalysatoren zur Erzielung einer möglichst hohen Hydroformylierungsaktivität bei gleichzeitig möglichst geringer Neigung zur Bildung nicht α -ständiger Doppelbindungen angestrebt.

[0003] Es ist bekannt, bei der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung phosphorhaltige Liganden zur Stabilisierung und/oder Aktivierung des Katalysatormetalls einzusetzen. Geeignete phosphorhaltige Liganden sind z. B. Phosphine, Phosphinite, Phosphonite, Phosphite, Phosphoramidite, Phosphole und Phosphabenzole. Die derzeit am weitesten verbreiteten Liganden sind Triarylphosphine, wie z. B. Triphenylphosphin und sulfoniertes Triphenylphosphin, da diese unter den Reaktionsbedingungen eine hinreichende Stabilität besitzen. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch, dass im Allgemeinen nur sehr hohe Ligandenüberschüsse zufriedenstellende Ausbeuten insbesondere an linearen Aldehyden liefern. Demgegenüber erlauben Chelatphosphite bereits bei im Allgemeinen sehr geringen Ligandenüberschüssen hohe Ausbeuten an linearen Aldehyden. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch ihre geringe Stabilität, die sich verbunden mit ihren relativ hohen Beschaffungskosten negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Hydroformylierungsprozesses auswirkt.

[0004] In Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), Seiten 17-85, werden rhodiumhaltige, phosphin-modifizierte Katalysatoren zur Hydroformylierung von niedrig siedenden Olefinen beschrieben.

[0005] Die DE-A-196 52 350 beschreibt Katalysatoren auf Basis von 4,5-Diphosphinoacridin-Liganden. Diese eignen sich zur Katalyse der Kohlenmonoxid-Konvertierung über das Wassergasgleichgewicht. Nachteilig an diesen Liganden ist ihr aufwendiger mehrstufiger Syntheseweg sowie der für eine Rhodium-Chelatisierung ungünstige Bisswinkel.

[0006] Haenel et al. beschreiben in Tetrahedron Letters, Band 34, Nr. 13, Seiten 2107 ff. (1993), in Tetrahedron Letters, Band 36, Nr. 1, Seiten 75 ff. (1995) und in Chem. Ber. 124, Seite 1705 ff. (1991) die Synthese von Bis-(diphenylphosphino)chelaten mit Anthracen-, Dibenzofuran-, Dibenzothiophen- und Xanthen-Grundkörpern. Ein Einsatz dieser Verbindungen in der Katalyse wird nicht beschrieben. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihr mehrstufiger Syntheseweg sowie wiederum der für eine Rhodium-Chelatisierung ungünstige Bisswinkel.

[0007] Van Leeuwen et al. beschreiben in Organometallics 1995, 14, Seite 3081 ff. die Synthese von Chelatphosphinen mit Xanthen-Grundkörpern sowie deren Einsatz als Kokatalysatoren in der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung von α -Olefinen. Nachteilig an diesen Liganden ist die aufwendige Synthese des Xanthen-Grundkörpers sowie die Notwendigkeit zum Einsatz empfindlicher metallorganischer Verbindungen bei der Synthese. Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz von Katalysatoren auf Basis dieser Liganden sind daher wirtschaftlich benachteiligt.

[0008] Die WO-A-87/07600 beschreibt den Einsatz von Chelatliganden in Katalysatoren für die Niederdruck-Hydroformylierung. Als Chelatliganden werden dabei z. B. Verbindungen eingesetzt, bei denen zwei Diarylphosphingruppen jeweils über eine C₁-Alkylengruppe an eine 1,1'-Bisarylgruppe als verbrückende Gruppe gebunden sind. Nachteilig an diesem Verfahren ist die hohe Basizität der eingesetzten Liganden, deren katalytische Aktivität verbesserungswürdig ist.

[0009] Die WO-A-95/30680 beschreibt zweizählige Phosphinliganden, bei denen die Phosphoratome direkt an eine verbrückende Gruppe gebunden sind, welche zwei Arylgruppen umfasst, die Teil eines orthoanelierten Ringsystems sind.

[0010] Van der Veen et al. beschreiben in Angewandte Chemie 1999, 111, S. 349 ff. Rhodiumkatalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden, wobei als Liganden Bisphosphine auf Xanthen-Basis eingesetzt werden. Nachteilig an diesen Katalysatoren ist die aufwendige Synthese des Xanthen-Grundkörpers sowie die Notwendigkeit zum Einsatz metallorganischer Verbindungen bei der Synthese.

[0011] Fukuda et al. beschreiben in Tetrahedron Letters, Vol. 31, Nr. 49, S. 7185 bis 7188 (1990) die Synthese von trans-Cyclopentylverbrückten Bis(triphenylphosphinen) und deren Einsatz als Liganden in Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung. Ein Einsatz in der Hydroformylierung wird nicht beschrieben.

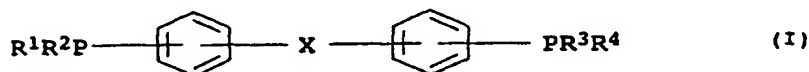
[0012] Die JP-A-3261791 beschreibt ebenfalls die Synthese von Cyclopentyl-verbrückten Bis(triphenylphosphinen) und deren Einsatz als Liganden in Übergangsmetallkatalysatoren zur Hydrierung von Ketonen und α -Acylaminoacrylsäuren.

[0013] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, zur Verfügung zu stellen. Dabei soll bei der Hydroformylierung von α -Olefinen vorzugsweise ein möglichst hoher Anteil an α -Aldehyden, bzw. -Alkoholen erzielt werden. Insbesondere sollen dabei auch die Katalysatorstandzeiten möglichst hoch sein. Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen und neue Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit einer solchen Verbindung als Liganden umfassen, zur Verfügung zu stellen. Vorzugs-

weise sollen diese Katalysatoren bei ihrem Einsatz in der Hydroformylierung eine hohe α -Selektivität und/oder unter den Reaktionsbedingungen eine hohe Stabilität aufweisen.

[0014] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Hydroformylierung gelöst wird, wobei man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Phosphinliganden einsetzt, der zwei Triarylphosphingruppen umfasst, wobei jeweils ein Arylrest der beiden Triarylphosphingruppen über eine Einfachbindung an eine nichtaromatische 5- bis 8-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische verbrückende Gruppe gebunden ist.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Phosphinliganden der allgemeinen Formel I



einsetzt, worin

X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten der Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Cycloalkyl-, Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^3 und E^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

[0016] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_8 -Alkyl-, bevorzugterweise C_1 - C_6 -Alkyl- und besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

[0017] Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C_4 - bis C_8 -Cycloalkylgruppe und insbesondere um eine C_5 - C_7 -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

[0018] Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen auf.

[0019] Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl.

[0020] Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Nitro, Cyano oder Halogen auf.

[0021] Hetaryl steht vorzugsweise für Pyridyl, Chinoliny, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

[0022] Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, $-SO_3H$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen auf.

[0023] Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkoxy- und Aryloxyreste.

[0024] Die Reste NE^1E^2 und NE^3E^4 stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-t-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

[0025] Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

[0026] Carboxylat steht im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat, eine Carbonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäureamidfunktion, besonders bevorzugt für eine Carbonsäureesterfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C_1 - C_4 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol.

[0027] Bei den Phosphinliganden der allgemeinen Formel I können die Reste R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 gegebenenfalls miteinander verbrückt sein. Vorzugsweise sind die Reste R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 nicht miteinander verbrückt. Verbrückte Reste R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 stehen vorzugsweise zusammen mit dem Teil der Phosphingruppe, an die sie gebunden sind für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Gruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano oder Carboxyl tragen können. Die Reste R^1 und R^2 bzw. R^3 und R^4 stehen dann gemeinsam z. B. für einen 2,2'-Binaphtylen- oder 2,3-Xylylen-Rest, der 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy oder Halogen, tragen kann. Alkyl steht dabei vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Halogen steht insbesondere für Fluor, Chlor oder

Brom.

[0028] Bevorzugt sind Phosphinliganden der allgemeinen Formel I, worin

R^1 und R^3 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, tragen können,

R^2 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl oder NE^3E^4 , tragen können, wobei E^3 und E^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

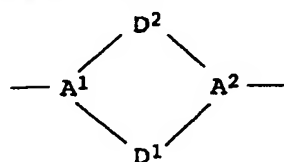
[0029] Bevorzugt stehen in der Formel I die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl, insbesondere für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, 1-Naphtyl oder 2-Naphtyl. Vorzugsweise stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Phenylreste, die gegebenenfalls 1 oder 2 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Alkoxy-carbonyl oder Carboxyl, tragen können.

[0030] Nach einer bevorzugten Ausführungsform steht die Gruppe X für eine nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, vorzugsweise 5- bis 7-gliedrige, verbrückende Gruppe, die Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen, besonders bevorzugt 1 oder 2 weiteren Ringen und insbesondere einem weiteren Ring sein kann.

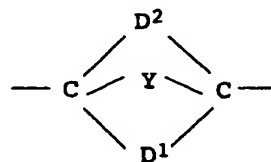
[0031] Bei ankondensierten Ringen der Gruppe X handelt es sich bevorzugt um Aryl, insbesondere um Benzol oder Naphthalin. Ankondensierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl und Cyano. Ankondensierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im X nicht direkt ankondensierten Ring und/oder im direkt ankondensierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den ankondensierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Ankondensierte Naphthaline, die im direkt ankondensierten Ring substituiert sind, weisen vorzugsweise einen Substituenten auf. Dieser steht dann bevorzugt für Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy-carbonyl. Bei den Substituenten der ankondensierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxy-carbonyl steht vorzugsweise für C_1 - bis C_4 -Alkoxy-carbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

[0032] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die verbrückende Gruppe X nicht Teil eines kondensierten Ringsystems.

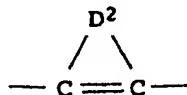
[0033] Die Gruppe X ist vorzugsweise ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.1 bis II.3



(II.1)



(II.2)



(II.3)

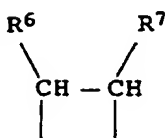
worin

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für B, N, P oder CR^5 stehen, wobei R^5 für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

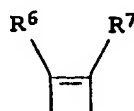
D^1 für eine Einfachbindung oder eine C_1 - bis C_3 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen oder zwei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

D^2 für eine C_3 - bis C_6 -Alkylenbrücke steht, die eine zwei oder drei Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei oder vier der für D^1 genannten Substituenten aufweisen kann und/oder die Alkylenbrücke D^2 in den Formeln II.1 und II.3 durch eine Gruppe -Y- überbrückt sein kann, und

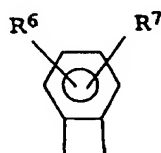
Y für O, S, CH_2 oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4



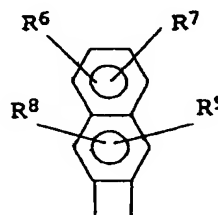
(III.1)



(III.2)



(III.3)

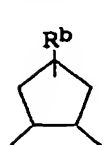


(III.4)

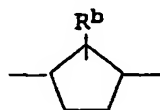
steht, worin

R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E^1 und E^2 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

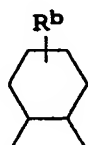
[0034] Besonders bevorzugt ist X ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.a bis II.h



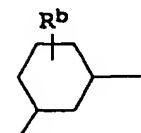
(II.a)



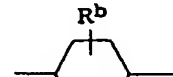
(II.b)



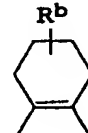
(II.c)



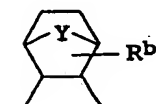
(II.d)



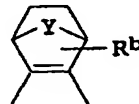
(II.e)



(II.f)



(II.g)



(II.h)

worin

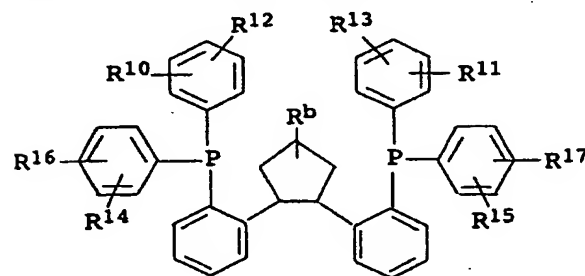
R^b ausgewählt ist unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und

Y für O, S, CH_2 oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4, wie zuvor definiert, steht.

[0035] Insbesondere ist X ausgewählt unter Gruppen der Formeln II.a bis II.h, worin R^b für Wasserstoff, Oxa oder ein Ketal, insbesondere das Neopentylketal, davon, steht und Y für O, S, CH_2 , C_2H_4 oder C_2H_2 steht.

[0036] Wenn die Triarylphosphinreste an gesättigte Kohlenstoffatome der Gruppe X gebunden sind, so können sie in Form der reinen cis- oder trans-Isomeren oder in Form eines Isomerengemisches vorliegen. Bevorzugt sind die cis-Isomeren. Besonders bevorzugt sind die cis-Isomeren, wenn X für eine 5- oder 6-gliedrige verbrückende Gruppe steht. Gute Ergebnisse bei der Hydroformylierung werden jedoch in der Regel auch mit trans-Isomeren erzielt.

[0037] Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I für eine Verbindung der Formel I.1



(I.1)

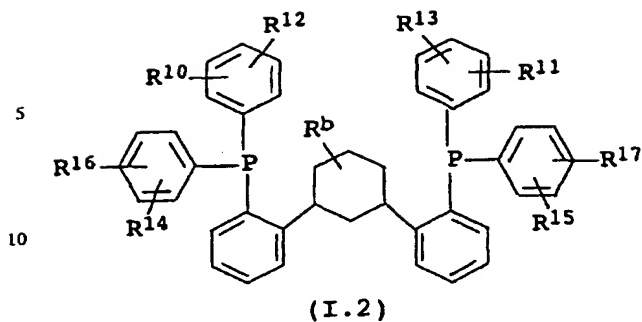
worin

R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE^3E^4 , wobei E^3 und E^4 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, R^b wie zuvor definiert ist.

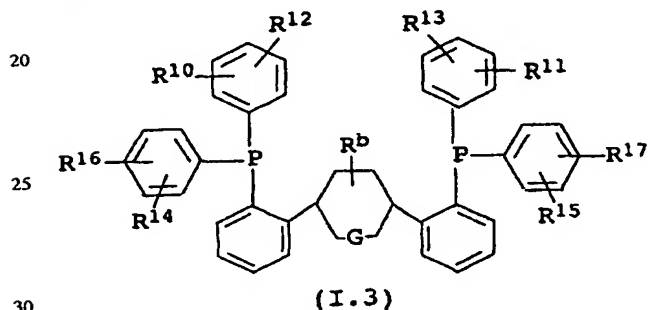
[0038] Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I für eine Verbindung der Formel I.1, worin R^{10} , R^{11} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl stehen und R^{12} , R^{13} , R^{16} und R^{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor, Nitro oder Trifluormethyl stehen.

[0039] Bevorzugt steht in der Formel I.1 der Rest R^b für Wasserstoff, Oxa oder ein Ketal, insbesondere das Neopentylketal davon.

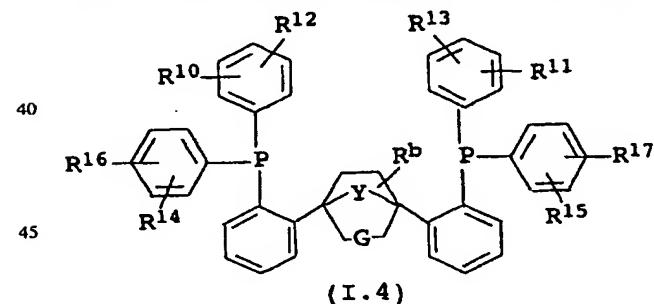
[0040] Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I für eine Verbindung der Formel I.2



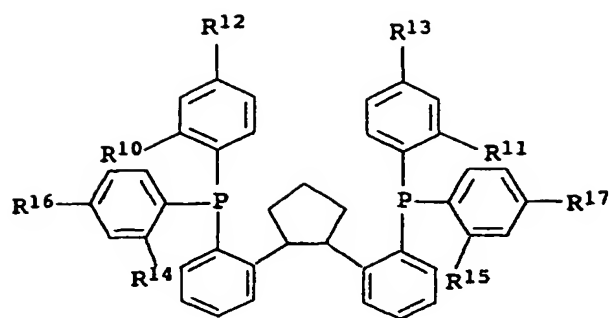
15 worin,
 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^b die zuvor bei der Formel I.1 angegebenen Bedeutungen besitzt.
 [0041] Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I für eine Verbindung der Formel I.3



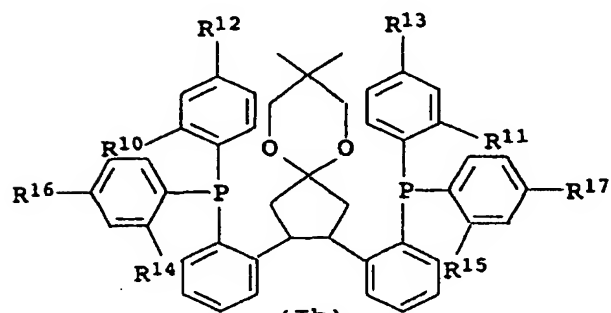
35 worin
 G für eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht, und
 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^b die zuvor bei der Formel I.1 angegebenen Bedeutungen besitzen.
 [0042] Vorzugsweise steht der Phosphinligand der allgemeinen Formel I für eine Verbindung der Formel I.4



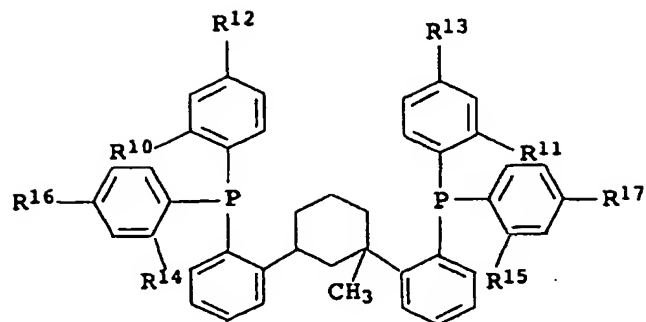
50 worin
 G für eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht,
 Y für einen Rest der Formeln III.1 bis III.4, wie zuvor definiert, steht,
 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} und R^b die zuvor bei der Formel I.1 angegebenen Bedeutungen besitzen.
 [0043] Vorzugsweise steht in der Formel I.4 die Gruppe Y für O, S, CH_2 , C_2H_4 oder C_2H_2 .
 55 [0044] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, wobei der Phosphinligand der allgemeinen Formel I ausgewählt ist unter Liganden der Formel I.a bis I.e



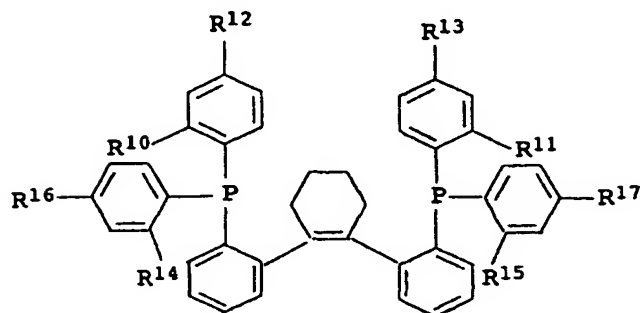
(Ia)



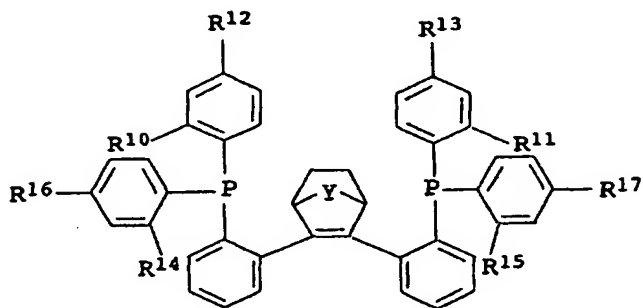
(Ib)



(Ic)



(Id)

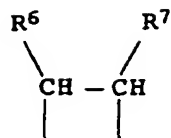


(Ie)

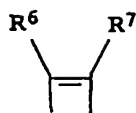
wobei in den Formeln Ia bis Ie die Substituenten R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} die folgenden Bedeutungen besitzen:

R^{10}	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}	R^{15}	R^{16}	R^{17}
H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

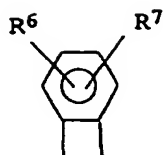
und in der Formel Ie Y für O, S, CH₂ oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4



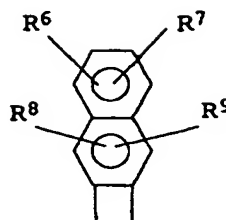
(III.1)



(III.2)



(III.3)

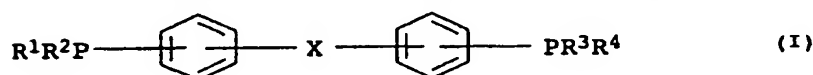


(III.4)

steht, worin

R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E^1 und E^2 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

[0045] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten oder Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl oder NE^1E^2 , tragen können, wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, ausgenommen Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X für Cyclopentylen steht und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 alles für Phenylreste oder alle für Naphtylreste stehen, wobei die Phenylreste einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Alkyl und Alkoxy, tragen können.

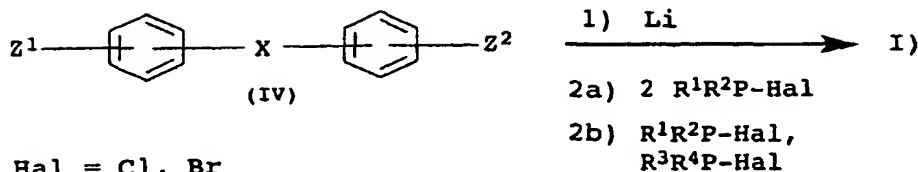
[0046] Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen der Verbindungen der Formel I wird auf die vorherigen Ausführungen zu den in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren eingesetzten Phosphinliganden der Formel I verwiesen.

[0047] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem erfindungsgemäßen Phosphinliganden, wie zuvor definiert.

[0048] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere der Phosphinliganden der allgemeinen Formel I aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können sie noch wenigstens einen weiteren Liganden der ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden aufweisen. Diese weiteren Liganden können 1-, 2- oder mehrzählig sein und an das Metall der VIII. Nebengruppe koordinieren. Geeignete weitere phosphorhaltige Liganden sind z. B. die zuvor als Stand der Technik beschriebenen Phosphinliganden.

[0049] Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere um Cobalt, Rhodium, Ruthenium und Iridium.

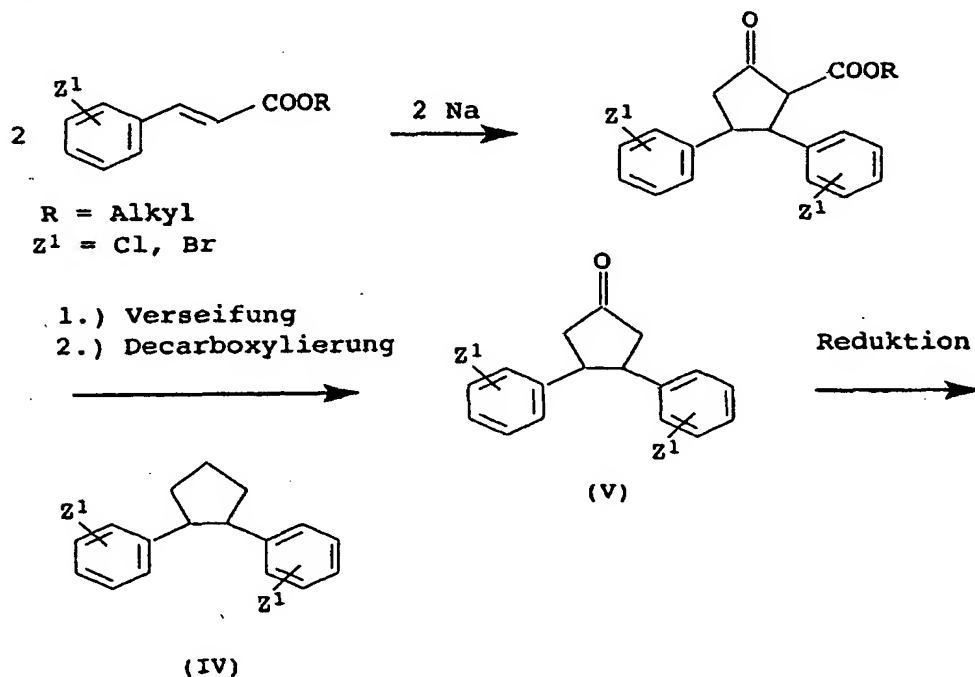
[0050] Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten und erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann man, gemäß dem folgenden Schema 1, z. B. eine Verbindung der Formel IV, worin Z^1 und Z^2 für Halogen, vorzugsweise Chlor, stehen zunächst lithiieren. Das dabei gebildete Zwischenprodukt wird dann mit einer Verbindung, die am Phosphoratom ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom trägt, zur Verbindung der Formel I umgesetzt. Für den Fall, dass in der Formel (I) $R^1 = R^3$ und $R^2 = R^4$ ist, können gemäß Variante 2a) zwei Äquivalente R^1R^2P -Hal in einer einstufigen Reaktion mit einem Äquivalent einer Verbindung der Formel IV umgesetzt werden. Ansonsten wird zunächst ein Äquivalent einer Verbindung der Formel R^1R^2P -Hal mit einem Äquivalent einer Verbindung der Formel IV umgesetzt und nach Bildung des Monokondensationsproduktes wird eine zweite Verbindung der Formel R^3R^4P -Hal zugegeben und weiter zu dem Phosphin der Formel (I) umgesetzt.



[0051] Die Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin X für eine 1,2-trans-Cyclopentylengruppe steht, kann auch analog der von N. Fukuda et al. in Tetrahedron Letters, Vol. 31, Nr. 49, S. 7185 bis 7188 (1990) beschriebenen Umsetzung durchgeführt werden, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

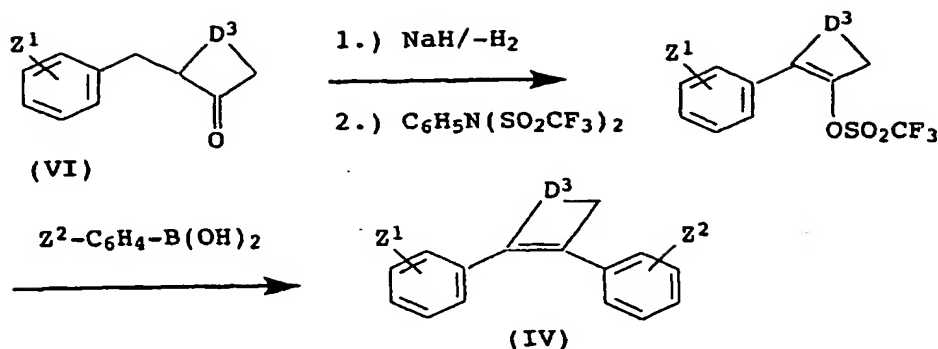
[0052] Die Herstellung von Verbindungen der Formel IV kann ausgehend von kommerziell erhältlichen Edukten erfolgen.

[0053] So gelangt man z. B. ausgehend von Halogenzimtsäureestern durch Umsetzung mit Natrium zu 2-Carbalkoxy-cis/trans-3,4-bis(halogenphenyl)cyclopentanonen, die gegebenenfalls nach Auftrennung in die Isomeren, durch Verseifung und anschließende Decarboxylierung in die entsprechenden Cyclopentanone (V) überführt werden können. Die Reduktion dieser Cyclopentanone zu den entsprechenden Cyclopentanen kann in üblicher Weise erfolgen. Dazu gehört z. B. die Überführung in die Hydrazone und deren anschließende Zersetzung in Gegenwart einer starken Base (Wolff-Kishner-Reduktion), wobei die Bildung des Hydrazons auch in Gegenwart eines hochsiedenden Glykols erfolgen kann (Huang-Minlon-Reduktion), die Umsetzung mit Zink-Amalgam und konzentrierter Salzsäure (Clemmensen-Reduktion) sowie die Reduktion mit aktiviertem Zink. Geht man bei der Reduktion von reinen cis- oder trans-Isomeren aus, so erhält man in der Regel auch überwiegend die entsprechenden Cyclopentan-Isomeren. Lediglich bei der Reduktion von cis-Cyclopentanonen nach der Huang-Minlon-Variante wird auch das trans-Isomer in nennenswerten Mengen erhalten (Schema 2).



[0054] Ausgehend von den Cyclopentanonen (V) kann auch eine weitere Derivatisierung erfolgen, wie die Reduktion zu den entsprechenden Alkoholen oder die Acetalisierung, wie z. B. mit Neopentylglykol. Ausgehend von den Cyclopentanonen kann auch eine ein- oder mehrmalige Ringerweiterung zum Aufbau von verbrückenden Gruppen mit 6- bis 8-gliedrigen Ringen erfolgen. Derartige Ringerweiterungsreaktionen sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Carey, Sundberg, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., Teil B, S. 455-458 beschrieben. Darauf, und auf die dort zitierten Literaturstellen wird hier Bezug genommen.

[0055] Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IV) kann auch durch geeignete Kupplungsreaktionen, ausgehend von (Halogenphenyl)cyclo-C₅-C₈-alkanonen erfolgen, bei denen die Ketofunktion des Cycloalkanonrings vorzugsweise in der Nachbarposition zur Halogenphenylgruppe steht. Geeignete (Halogenphenyl)cyclo-C₅-C₈-alkanone sind z. B. 2-(o-Chlorphenyl)cyclohexanon, 2-(o-Chlorphenyl)cycloheptanon, 2-(o-Chlorphenyl)cyclooctanon, 3-(o-Chlorphenyl)bi-cyclo[2.2.1]heptan-2-on, etc. Eine geeignete Kupplung umfaßt die Überführung des Alkanons in das entsprechende Enoltriflat und anschließende Umsetzung des Enoltriflats mit (Halogenphenyl)boronsäure, z. B. (o-Chlorphenyl)boronsäure (Suzuki-Kupplung). Zur Überführung des Alkanons in das Enoltriflat kann man dieses zunächst mit einer starken Base, wie z. B. Natriumhydrid, zum Enolat-Anion und dieses dann anschließend z. B. mit N,N-Bis(trifluormethylsulfonyl)anilin zum Enoltriflat umsetzen.



$Z^1, Z^2 = Cl, Br$

D^3 ist eine C_2 - bis C_6 -Alkylenbrücke, die eine zwei oder drei Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei oder vier der zuvor genannten Substituenten aufweisen kann und/oder die durch eine Gruppe -Y- überbrückt sein kann, wobei Y für O, S, CH_2 oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4, wie zuvor definiert, steht.

[0056] Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_zL_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für eine erfindungsgemäße phosphorhaltige Verbindung und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen z und q unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus z und q steht bevorzugt für einen Wert von 2 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.

[0057] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens eine phosphorhaltige Verbindung der allgemeinen Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

[0058] Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammonium-hexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

[0059] Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

[0060] Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobalt-naphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

[0061] Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0062] Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.

[0063] Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder TexanolTM, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch sogenannten "Ionic Liquids" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N' -Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecylphosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluorborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

[0064] Weiterhin ist es möglich die Umsetzungen auch in Wasser oder wässrigen Lösungsmittelsystemen, die neben Wasser ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise einen Alkohol wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Iso-

propanol, n-Butanol, Isobutanol, ein Keton wie Aceton und Methylethylketon oder ein anderes Lösungsmittel enthalten. Zu diesem Zweck setzt man Liganden der Formel I ein, die mit polaren Gruppen, beispielsweise ionischen Gruppen wie SO_3Me , CO_2Me mit $\text{Me} = \text{Na}$, K oder NH_4 oder wie $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ modifiziert sind. Die Umsetzungen erfolgen dann im Sinne einer Zweiphasenkatalyse, wobei der Katalysator sich in der wässrigen Phase befindet und Einsatzstoffe und Produkte die organische Phase bilden. Auch die Umsetzung in den "Ionic Liquids" kann als Zweiphasenkatalyse ausgestaltet sein.

[0065] Das Molmengenverhältnis von phosphorhaltigem Ligand zu Metall der VIII. Nebengruppe liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 : 1 bis 1000 : 1.

[0066] Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren kommen prinzipiell alle Verbindungen in Betracht, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen z. B. Olefine, wie α -Olefine, interne geradkettige und interne verzweigte Olefine. Geeignete α -Olefine sind z. B. Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen etc.

[0067] Geeignete geradkettige interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc.

[0068] Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - bis C_{20} -Olefine, wie 2-Methyl-2-Buten, 2-Methyl-2-Penten, 3-Methyl-2-Penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc.

[0069] Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C_5 - bis C_8 -Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C_1 - bis C_{20} -Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α , β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester, ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Acrylnitril, Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc., C_1 - bis C_{20} -Alkenole, -Alkendiole und -Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete Substrate sind weiterhin Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien sowie Butadienhomom- und -copolymer.

[0070] Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Hydroformylierungskatalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens eine Verbindung der Formel I, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

[0071] Die Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0072] Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

[0073] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

[0074] Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5 : 95 bis 70 : 30, bevorzugt etwa 40 : 60 bis 60 : 40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1 : 1 eingesetzt.

[0075] Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 180°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 300 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen Verbindungen eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar.

[0076] Die erfindungsgemäßen Hydroformylierungskatalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Austrag der Hydroformylierungsreaktion abtrennen und können im Allgemeinen erneut für die Hydroformylierung eingesetzt werden.

[0077] Die zuvor beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren, die chirale Verbindungen der allgemeinen Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydroformylierung.

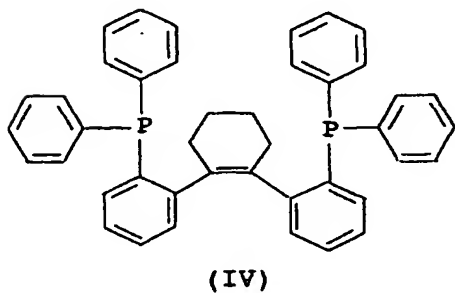
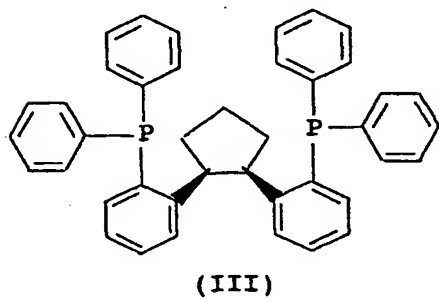
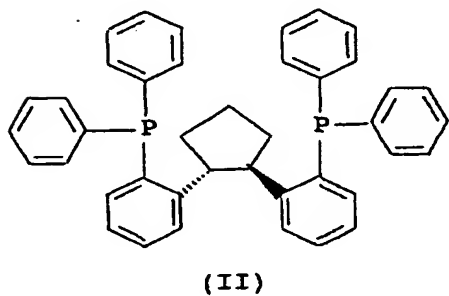
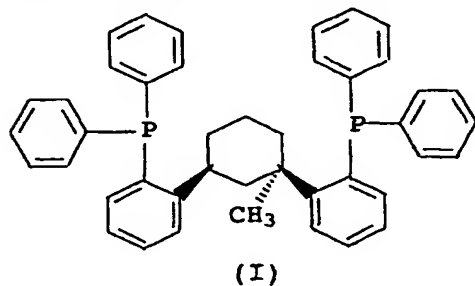
[0078] Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfropfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

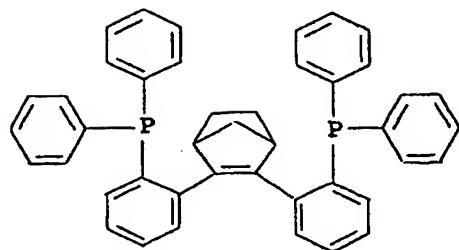
[0079] Die Hydroformylierungsaktivität von Katalysatoren auf Basis von Phosphinliganden der Formel I ist überraschenderweise in der Regel höher als die Isomerisierungsaktivität bezüglich der Bildung mittenständiger Doppelbindungen. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen und die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren bei der Hydroformylierung von α -Olefinen eine hohe Selektivität zugunsten der α -Aldehyde bzw. -Alkohole. Weiterhin weisen diese Katalysatoren im Allgemeinen eine hohe Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen auf, so dass mit ihnen in der Regel längere Katalysatorstandzeiten erzielt werden, als mit aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren auf Basis herkömmlicher Chelatliganden. Vorteilhafter Weise zeigen die erfindungsgemäßen und erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren weiterhin eine hohe Aktivität, so dass in der Regel die entsprechenden Aldehyde, bzw. Alkohole in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Hydroformylierung von α -Olefinen sowie von innenständigen, line-

aren Olefinen zeigen Sie zudem eine sehr geringe Selektivität zum Hydrierprodukt des eingesetzten Olefins.
 [0080] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele nicht näher erläutert.

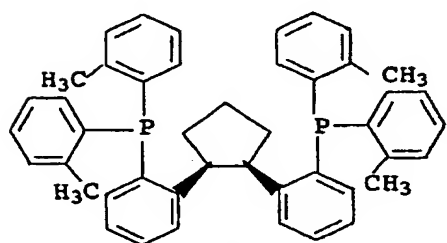
Beispiele

[0081] Zur Hydroformylierung wurden die folgenden Liganden eingesetzt:

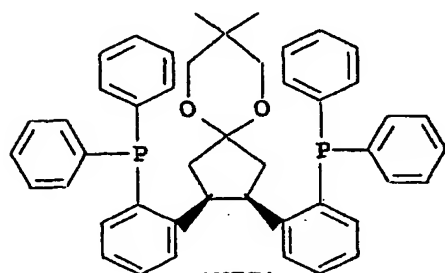




(V)



(VI)



(VII)

I. Herstellung der Liganden

I.1 Herstellung von Ligand II

Darstellung von 2-Carbmethoxy-cis/trans-3,4-bis(o-chlorphenyl)cyclopentanon

[0082] 3,2 g fein disperser Natrium-Sand werden in 200 ml abs. THF suspendiert und über einen Tropftrichter innerhalb von 1,5 h mit einer Lösung von 20,18 g (102,6 mmol) o-Chlortrans-zimtsäuremethylester in 40 ml abs. THF versetzt, wobei sich die Reaktionssuspension tief rotbraun verfärbt. Nach beendeter Zugabe (ca. 1 h) erhitzt man 5 h unter Rückflußbedingungen und rührt über Nacht. Die Lösungen werden auf dem Eisbad auf 0°C abgekühlt und unter heftigem Rühren jeweils mit 80 ml 30%-iger H₂SO₄-Lösung versetzt. Zur besseren Phasentrennung wird mit 100 ml Ether versetzt. Die abgetrennte wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 150 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer nimmt man das gelblich-braune Öl in 250 ml Ether auf und läßt es zur Kristallisation des trans-Isomeren bei Raumtemperatur für 24 h stehen. Nach Abfiltrieren des trans-Produktes erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum. Bei der sich anschließenden Chromatographie mit einer Flash-Kieselgel-Fritzensäule (H: 8 cm, Ø: 6 cm) wird Pentan/Essigester im Verhältnis von 400 : 10 bis 400 : 50 (in ml) verwendet.

[0083] Nach Umkristallisieren aus dem jeweiligen Lösungsmittelgemisch und Trocknen im Hochvakuum erhält man 3,03 g (8,34 mmol, 16,3% d. Th.) des trans-Isomers und 6,44 g (17,73 mmol, 34,6% d. Th.) des cis-Isomers bezüglich der Stellung der Phenyl-Substituenten am Cyclopentan-Gerüst.

Schmelzpunkt (cis-Isomer): 135–137°C

Schmelzpunkt (trans-Isomer): 168–169°C

Darstellung von trans-3,4-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentanon

[0084] In einem 50 ml-Kolben werden 900 mg (2,56 mmol) trans-2-Carbmethoxy-3,4-bis-(o-chlorphenyl)cyclopenta-

non mit 50 ml 48%-iger HBr-Lösung versetzt. Diese Suspension wird 2 h auf 130°C erwärmt. Der Feststoff geht hierbei in ölige, braune Tropfen über. Die Reaktionslösung wird nach dem Abkühlen auf ca. 500 g Eis, das mit 20 g Na₂CO₃ versetzt ist, geleert. Es wird solange festes Na₂CO₃ zugefügt bis der pH-Wert zwischen 7 und 8 liegt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 75 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 840 mg eines gelblich, farblosen Feststoffs, der mittels Kieselgel-Flash-Chromatographie (H: 30 cm, Ø: 2 cm) gereinigt wird. Als Laufmittel dient Pentan/Essigester im Verhältnis 90 : 10.

[0085] Man erhält 628 mg (2,06 mmol, 80,5% d. Th.) analysenreines, farbloses Produkt.

Darstellung von trans-1,2-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentan

[0086] 915 mg (3,0 mmol) trans-3,4-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentanon werden mit 9 ml Triethylenglycol, 450,0 mg (9,0 mmol) Hydrazinhydrat (100%) und 673 mg (12,0 mmol) fein gepulvertem Kaliumhydroxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei 160°C unter Rückflußbedingungen erhitzt. Man versieht den Reaktionskolben mit einer Destillationsbrücke, um ein Gemisch aus H₂O und überschüssigem Hydrazinhydrat abdestillieren. Dann wird die Reaktionstemperatur auf 200°C gesteigert. Bei dieser Temperatur hält man das Gemisch bis die Stickstoffentwicklung (ca. 45–60 min) beendet ist. Das Lösungsmittel wird unter leichtem Erwärmen im Hochvakuum teilweise entfernt, der verbleibende braune Rückstand mit 10 ml H₂O und 20 ml Ether versetzt und die wäßrige Phase nochmals mit 20 ml Ether extrahiert. Mit 1N HCl-Lösung und Wasser schüttelt man die vereinigten Etherextrakte aus. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Die Ausbeute an farblosen Kristallen beträgt 744 mg (2,55 mmol, 83,5% d. Th.).

Darstellung von trans-1,2-Bis[o-(diphenylphosphino)phenyl]cyclopentan

[0087] 98 mg (14,16 mmol) Lithium-Pulver werden in der Glovebox in eine Kammer eines ausgeheizten Reaktionsgefäßes mit zwei durch eine Fritte getrennten Kammern eingewogen, mit 15 ml abs. THF suspendiert und anschließend auf –78°C abgekühlt. Zu dieser Suspension werden mittels einer gasdichten Spritze, die in 5 ml abs. THF gelöst und vorher entgast 1030 mg (3,54 mmol) trans-1,2-Bis(o-chlorphenyl)cyclopentan zugetropft. Diese tiefrote Lösung wird bei –78°C für 21 h gerührt, bevor zur Abtrennung überschüssigem Lithiums und gebildeten Lithiumchlorids die Reaktionsmischung durch leichtes Kippen des Reaktionsgefäßes und Anlegen eines schwachen Vakuums in die, durch eine Fritte getrennte zweite Kammer überführt wird. Die Reaktionskammer der Lithiierung wird mit 5 ml abs. THF gespült. Die Zugabe von 1642 mg (7,43 mmol) Diphenylchlorphosphan erfolgt zügig mittels einer gasdichten Spritze, da bei dieser Temperatur das Diphenylchlorphosphan ausfriert. Die Reaktionslösung wird langsam auf –50°C, dann auf –30°C erwärmt, bevor sie über Nacht Raumtemperatur annimmt und eine hellgelbe, klare Lösung entsteht, die in ein Schienkrohr überführt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum verbleibt eine hellgelbe Substanz, die mit 100 ml Sodalösung (3 g in 250 ml entgastem H₂O, pH 10) versetzt wird. Nach Abkanülieren der Lösung wird erneut mit 100 ml Sodalösung gewaschen und die überstehende Lösung entfernt. Nach weiterem zweimaligen Waschen mit 100 ml entgastem Wasser und Verwerfen der Waschlösungen wird der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Substanz wird mit 15 ml abs. Hexan versetzt und kräftig gerührt, wobei man eine hellgelbe Lösung und einen feinen, farblosen Niederschlag erhält. Der Feststoff wird nochmals mit 15 ml Hexan gewaschen und dann aus heißem, absoluten Aceton umkristallisiert. Die Ausbeute an farblosem Pulver beträgt 770 mg (1,31 mmol, 38% d. Th.).

1.2 Herstellung von Ligand III

[0088] Die Herstellung erfolgt analog der Herstellung von Ligand II, wobei jedoch nach der ersten Reaktionsstufe mit dem cis-Isomer weitergearbeitet wird.

1.3 Herstellung von Ligand IV

Darstellung von 2-(o-Chlorphenyl)-1-cyclohexenyltriflat

[0089] In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Schutzgasatmosphäre 67 mg (2,76 mmol) Natriumhydrid in 10 ml absolutem Dimethylformamid suspendiert und mit in 3 ml absolutem Dimethylformamid gelösten 500 mg (2,40 mmol) 2-(o-Chlorphenyl)cyclohexanon tropfenweise versetzt, wobei die Reaktionssuspension mit zunehmender Menge von 2-(o-Chlorphenyl)cyclohexanon in eine gelbe Lösung übergeht. Nach beendeter Zugabe wird für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor 986 mg (2,76 mmol) N,N-Bis(trifluormethansulfonyl)anilin in einer Portion als Feststoff zugegeben werden. Die Reaktionslösung läßt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren, extrahiert danach mit Ether und wäscht mit ges. NH₄Cl-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung. Die Trocknung erfolgt über MgSO₄. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man eine hellgelbe Verbindung, die mittels Kieselgel-Flash-Chromatographie (H: 45 cm, Ø: 3 cm) gereinigt wird.

[0090] Darstellung von 1,2-Bis(o-chlorphenyl)cyclohexen durch Umsetzung des Enoltriflats von 2-(o-Chlorphenyl)cyclohexanon mit (o-Chlorphenyl)boronsäure (Suzuki-Kupplung)

[0091] In einem ausgeheizten Schlenkrohr mit Kühlfinger werden in der Glovebox 28,8 mg (25 µmol, 5 mol-%) Tetraakis(triphenylphosphin)palladium eingewogen und in 3 ml absolutem Dimethylformamid gelöst. In einem anderen Schlenkrohr werden 86 mg (0,55 mmol, 1,1 eq.) (o-Chlorphenyl)boronsäure und 170 mg (0,5 mmol) Triflat vorgelegt und sorgfältig entgast. Man löst in 5 ml absolutem Dimethylformamid, gibt diese Lösung zur Katalysatorlösung und spült mit 3 ml absolutem Dimethylformamid nach. Zum Reaktionsgemisch werden 5 ml entgaster 2M Sodalösung gegeben und die Emulsion unter heftigem Rühren 24 h zum Rückfluß erhitzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige

Phase zweimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält ein gelbliches Öl, das durch Flash-Kieselgelchromatographie (40 cm, $\varnothing = 1,5$ cm, Pentan) gereinigt wird. Nach Entfernen des Laufmittels erhält man 130 mg (0,43 mmol, 85,9% der Theorie) farbloser, analysenreiner Kristalle.

[0092] Die weitere Umsetzung des 1,2-Bis(o-Chlorphenyl)cyclohexens zu Ligand IV erfolgte durch Umsetzung mit Diphenylchlorphosphan, wie zuvor bei der Herstellung von Ligand II beschrieben.

II. Hydroformylierungen

Beispiel 8

Hydroformylierung von 1-Octen

[0093] In einem 300 ml Stahlautoklaven mit Begasungsrührer wurden unter Argonschutzgas 1,6 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 19,1 mg Ligand I (Ligand/Metall-Verhältnis = 5 : 1) in 6 g Toluol gelöst und bei 90°C mit einem Synthesegasgemisch CO/H_2 (1 : 1) bei 10 bar umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden wurde der Autoklav entspannt und entleert. Das Gemisch wurde mittels Gaschromatographie (GC) mit internem Standard analysiert. Der Umsatz betrug 96%. Der Anteil an α -Isomeren (n-Aldehyd und iso-Aldehyd) betrug 98%.

Beispiel 9

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand II

[0094] Analog zu Beispiel 8 wurden 2,1 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 17,8 mg Ligand II, 6 g 1-Octen und 6 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 4 : 1). Der Umsatz betrug 99%, der α -Anteil betrug 97%.

Beispiel 10

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand III

[0095] Analog zu Beispiel 8 wurden 1,0 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 10 mg Ligand III, 6 g 1-Octen und 6 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 4 : 1). Der α -Anteil betrug 100%.

Beispiel 11

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand III

[0096] In einem 300 ml Stahlautoklaven mit Begasungsrührer wurden 0,56 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 13 mg Ligand III in 2,2 g Toluol gelöst und bei 100 W mit einem Synthesegasgemisch CO/H_2 (1 : 1) bei 10 bar begast (Ligand/Metall-Verhältnis = 10 : 1). Nach 30 min wurde der Autoklav entspannt, dann wurden 2,2 g 1-Octen zugegeben und weitere 4 Stunden bei 80°C und 10 bar hydroformyliert. Der α -Anteil betrug 100%.

Beispiel 12

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand IV

[0097] Analog zu Beispiel 11 wurden 0,6 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 13,7 mg Ligand IV, 2 g 1-Octen und 2 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 10 : 1). Der α -Anteil betrug 100%.

Beispiel 13

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand V

[0098] Analog zu Beispiel 11 wurden 0,65 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 15,4 mg Ligand V, 2,2 g 1-Octen und 2,2 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 10 : 1). Der α -Anteil betrug 100%.

Beispiel 14

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand VI

[0099] Analog zu Beispiel 11 wurden 0,56 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 14 mg Ligand VI, 2,2 g 1-Octen und 2,2 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 10 : 1). Der α -Anteil betrug 100%.

Beispiel 15

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand VII

[0100] Analog zu Beispiel 11 wurden 0,56 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 14,7 mg Ligand VII, 2,2 g 1-Octen und 2,2 g Toluol zur Hydroformylierung eingesetzt (Ligand/Metall-Verhältnis = 10 : 1). Der α -Anteil betrug 100%.

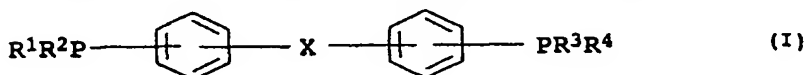
Beispiel 16

Hydroformylierung von 1-Octen mit Ligand IV

[0101] In einem 300 ml Stahlautoklaven mit Begasungsrührer wurden 2,47 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat und 51,3 mg Ligand IV in 8,2 g Toluol gelöst (Ligand/Metall-Verhältnis = 10 : 1) und bei 100°C mit 10 bar Synthesegas CO/H₂ (1 : 1) begast. Nach 3 Stunden wurde der Autoklav entspannt und 8,2 g 1-Octen zugegeben. Anschließend wurde noch 4 Stunden bei 80°C und 30 bar Synthesegaseindruck hydroformyliert. Der α -Anteil betrug 100%.

Patentansprüche

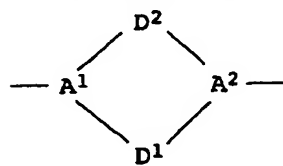
1. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Phosphinliganden der allgemeinen Formel I



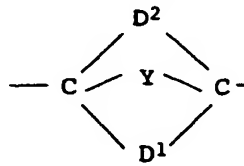
einsetzt, worin

X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE¹E², tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten der Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Cycloalkyl-, Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl oder NE³E⁴, tragen können, wobei E³ und E⁴ gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

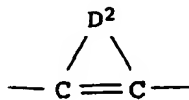
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei X ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln II.1 bis II.3



(II.1)



(II.2)



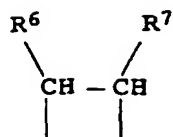
(II.3)

worin

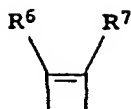
A¹ und A² unabhängig voneinander für B, N, P oder CR⁵ stehen, wobei R⁵ für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

D¹ für eine Einfachbindung oder eine C₁- bis C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen oder zwei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE¹E², tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

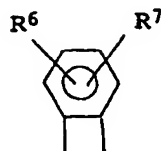
D² für eine C₃- bis C₆-Alkylenbrücke steht, die eine zwei oder drei Doppelbindungen und/oder einen, zwei, drei oder vier der für D¹ genannten Substituenten aufweisen kann und/oder die Alkylenbrücke D² in den Formeln II.1 und II.3 durch eine Gruppe -Y- überbrückt sein kann, und Y für O, S, CH₂ oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4



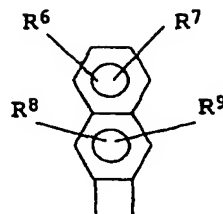
(III.1)



(III.2)



(III.3)

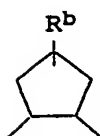


(III.4)

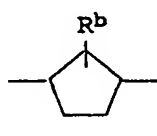
steht, worin

R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Caroxyl oder Cyano stehen, wobei E^1 und E^2 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

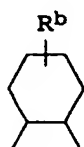
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei X ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln II.a bis II.h



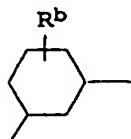
(II.a)



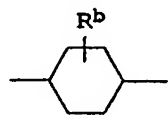
(II.b)



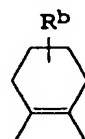
(II.c)



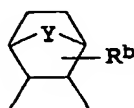
(II.d)



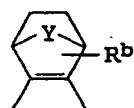
(II.e)



(II.f)



(II.g)

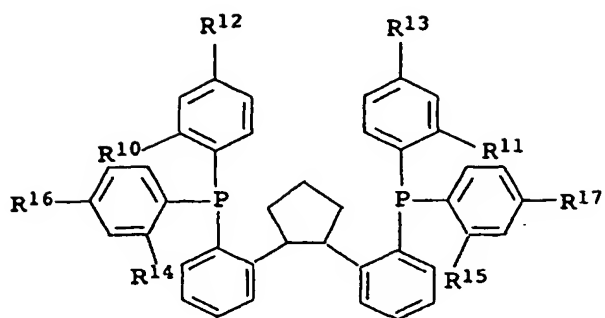


(II.h)

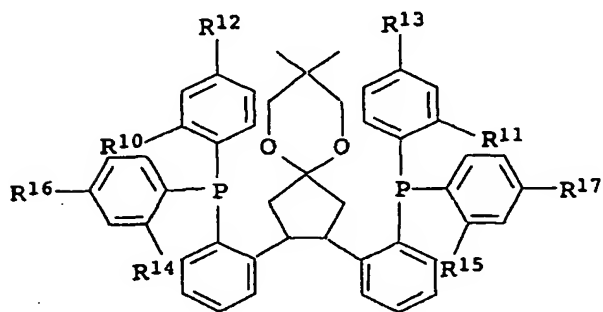
worin

R^b ausgewählt ist unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE^1E^2 , wobei E^1 und E^2 gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und Y wie in Anspruch 2 definiert ist.

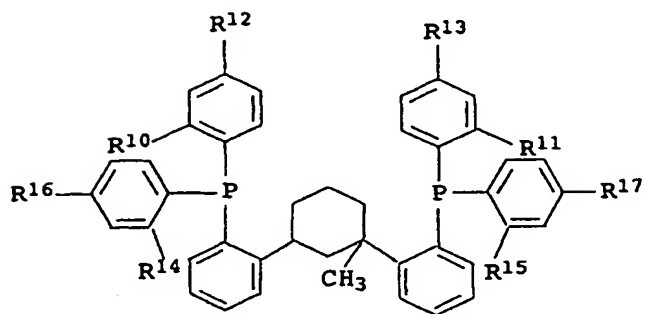
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Phosphinligand der Formel I ausgewählt ist unter Liganden der Formeln Ia-Ie



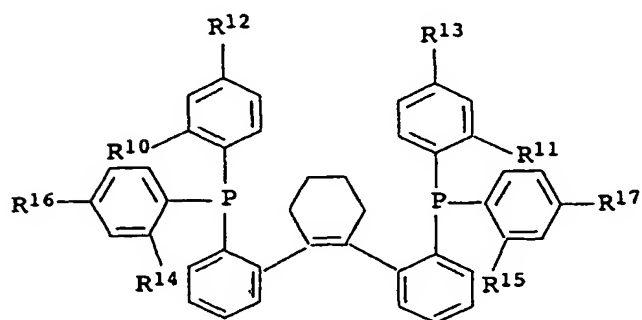
(Ia)



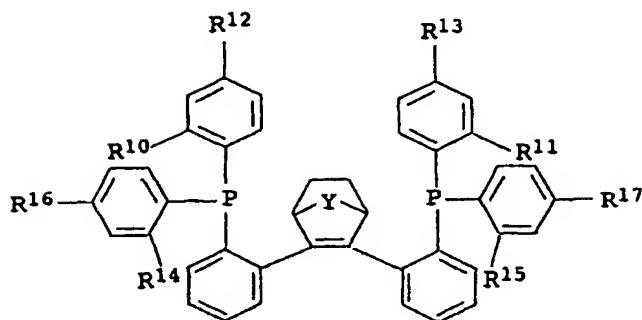
(Ib)



(Ic)



(Id)

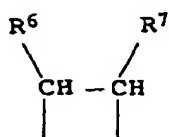


(Ie)

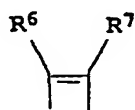
wobei in den Formeln Ia bis Ie die Substituenten R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} und R^{17} die folgenden Bedeutungen besitzen:

R^{10}	R^{11}	R^{12}	R^{13}	R^{14}	R^{15}	R^{16}	R^{17}
H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

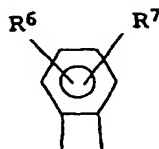
und in der Formel Ie Y für O, S, CH₂ oder einen Rest der Formeln III.1 bis III.4



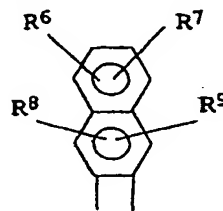
(III.1)



(III.2)



(III.3)

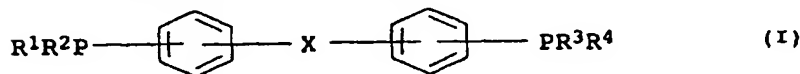


(III.4)

steht, worin

R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, wobei E¹ und E² unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

5. Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

X für eine zweiwertige, nichtaromatische, 3- bis 8-gliedrige, carbocyclische oder heterocyclische, verbrückende Gruppe steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen, und/oder einen, zwei, drei oder vier Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Oxo und den Ketalen davon, oder NE¹E², tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X Teil eines kondensierten Ringsystems mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen sein kann, wobei die ankondensierten Ringe je einen, zwei oder drei Substituenten, die unter den zuvor als Substituenten oder Gruppe X genannten ausgewählt sind, tragen können, und/oder wobei die verbrückende Gruppe X ihrerseits durch -O-, -S-, -N(R^a)- oder eine davon verschiedene zweiwertige verbrückende Gruppe überbrückt sein kann, wobei R^a für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl oder NE¹E², tragen können, wobei E¹ und E² gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

ausgenommen Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin X für Cyclopentylen steht und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Phenylreste oder Naphtylreste stehen, wobei die Phenylreste einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Alkyl und Alkoxy, tragen können.

6. Katalysator, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden, der ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I, wie in Anspruch 5 definiert. 5

7. Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall der VIII. Nebengruppe ausgewählt ist unter Cobalt, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Nickel, Palladium und Platin.

8. Katalysator nach einem der Ansprüche 6 oder 7, der zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dien- 10
nen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden aufweist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)